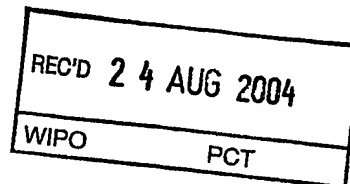


E 104/7262

**PRIORITY  
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

**Aktenzeichen:** 103 53 894.1

**Anmeldetag:** 18. November 2003

**Anmelder/Inhaber:** N F T Nanofiltertechnik Gesellschaft mit  
beschränkter Haftung, 61348 Bad Homburg/DE

**Bezeichnung:** Filterelement und Verfahren zu dessen  
Herstellung

**Priorität:** 11. Juli 2003 DE 103 31 709.0

**IPC:** B 01 D 69/00

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-  
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 22. Juli 2004  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
Der Präsident  
Im Auftrag

Letang

PATENTANWALT  
DR. TAM AXEL VON BÜLOW  
DIPL.-ING., DIPL.-WIRTSCH.-ING.,  
EUROPEAN PATENT AND  
TRADEMARK ATTORNEY

BÜLOW

PATENTANWALTSKANZLEI

MAILÄNDER STR. 13  
D-81545 MÜNCHEN  
TELEFON: +49 (0) 89 / 64 23 094  
TELEFAX: +49 (0) 89 / 64 63 42  
E-MAIL: buelow@vonbuelow.com

BÜLOW PATENTANWALTSKANZLEI · MAILÄNDER STR. 13 · D-81545 MÜNCHEN

BANKVERBINDUNGEN

HypoVereinsbank AG  
(BLZ 700 202 70)  
Kto.Nr. 35 927 492

Dresdner Bank AG  
(BLZ 700 800 00)  
Kto.Nr. 520 788 500

Postbank  
(BLZ 700 100 80)  
Kto.Nr. 28 09 47-806

VAT-DE 129 631 694

Ihr Zeichen/Your Ref.

Unser Zeichen/Our Ref.

Datum/Date

H181-11-DE/2  
vB/eb

18. November 2003

(Beanspruchung der inneren Priorität vom 11.07.2003 aus  
der deutschen Patentanmeldung Nr. 103 31 709.0)

Filterelement und Verfahren zu dessen Herstellung

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Filterelement, insbesondere einen Membranfilter, und ein Verfahren zu dessen Herstellung.

Filterverfahren lassen sich im wesentlichen zunächst in eine sog. Kuchenfiltration, Tiefenfiltration sowie Oberflächenfiltration unterteilen. Während bei der Kuchenfiltration ein sich auf einer relativ groben Unterlage bildender Filter-

kuchen die Filtration übernimmt und bei der Tiefenfiltration die überwiegende Filtrationswirkung mechanisch und adsorptiv im Innern eines Filtermediums stattfindet, erfolgt bei der Oberflächenfiltration die überwiegende Filtrationswirkung mechanisch durch Abtrennen von z.B. Feststoffpartikeln auf der Oberfläche eines Filtermediums, wie z.B. eines Filterelements.

Das Filterelement gemäß der vorliegenden Erfindung betrifft die Oberflächenfiltration, bei der die Anströmung des Filters entweder im wesentlichen senkrecht zur Filteroberfläche (sog. "statische" oder auch "Dead-end-Filtration") oder im wesentlichen parallel zur Filteroberfläche (sog. "Crossflow-Filtration") stattfinden kann.

Bei der statischen Filtration bildet das Retentat (die zurückgehaltenen Stoffe) im Laufe der Filtration einen sog. Filterkuchen, in dem zunehmend Tiefenfiltration stattfindet und der den Filterdurchsatz im Laufe der Zeit reduziert. Der Kuchenbildung wird meist u.a. durch oberflächenparallele Überströmung des Filtermediums und/oder Rückspülung durch das Filtermedium entgegengewirkt.

Für die Oberflächenfiltration eignen sich besonders Membranfilter. Heutzutage überwiegend eingesetzte Membranfilter weisen z.B. Polymermembranen (z.B. aus Polyester, PP-Polyester, PVDF = Polyvinylidenfluorid etc.) oder keramische Membranen (z.B. aus Zirkoniumoxid, SiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> etc.) auf. Derartige Membransysteme weisen allerdings zahlreiche Nachteile auf. So ist deren Verteilung des "Porendurchmessers" verhältnismäßig breit, was keine gute sog. Trennschärfe der Membran zur Folge hat. Eigentlich zurückzuhaltende Stoffe können dann die Membran passieren. Bei keramischen Membranen trifft man außerdem auf das Problem des verhältnismäßig geringen Durchsatzes, da bei diesen verhältnismäßig lange "Poren" (im Vergleich zu den "Porendurchmessern"; also eher Kanäle) mit hohem Strömungswiderstand vorhanden sind. Darüber hinaus sind solche Membranfilter hinsichtlich

chemischer Beständigkeit und Temperaturbeständigkeit beschränkt. Bei einigen der erwähnten Membransysteme kommt wegen der verhältnismäßig unebenen bzw. rauhen Membranoberfläche noch das Problem einer leichten Kuchenbildung (selbst im Crossflow-Betrieb) hinzu. Einige der genannten Membransysteme sind darüber hinaus hinsichtlich des maximalen Differenzdruckes über die Membran (und damit hinsichtlich einer Erhöhung des Durchsatzes über eine Erhöhung des Differenzdruckes) beschränkt.

In den letzten Jahren wurden Membranfilter auf der Basis von z.B. Si bzw.  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  etc. vorgeschlagen, die mit Hilfe von Ätz- und Lithographieverfahren hergestellt werden.

Ein Beispiel hierzu ist in dem Patent US 5,543,046 beschrieben. Hier wird ein Verfahren zur Herstellung einer anorganischen Membran beschrieben, die auf einem makroporösen Träger mit einer zunächst dazwischen angeordneten "flattening layer" durch z.B. CV- oder Sputterverfahren aufgebracht wird. Statt der "flattening layer" wird in einer alternativen Ausführungsform auch ein mechanischer Polierprozeß erwähnt. Die "flattening layer" wird nach Ausbildung der Poren entfernt.

Ein weiteres Beispiel ist in dem Patent US 5,753,014 beschrieben. Hier werden ein Membranfilter und ein Verfahren zu dessen Herstellung beschrieben, bei dem der makroporöse Träger auch aus einem anorganischen Material, wie z.B. Si, SiC,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  etc., bestehen kann. Die Membran kann auch hier aus Polytetrafluorethylen (PTFE), Si, C,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , einem Metall oder z.B. Stahl bestehen. Auch bei diesem Verfahren werden die Poren in die Membranschicht geätzt mit Hilfe von Techniken, wie sie z.B. aus der Halbleitertechnik seit langem bekannt sind. Nach Ausbildung der Poren wird durch vollständiges rückseitiges Ätzen der Trägerschicht die Membran freigelegt. In einer alternativen Ausführungsform kann die Trägerstruktur auch vor der Herstellung der Membran gebildet werden. Zur Verringerung der Spannungsbeanspruchung

zwischen Membranschicht und Träger sowie deren besseren Verbindung wird ggf. eine Zwischenschicht, wie z.B. Borax, Chrom, Nickel o.ä., genutzt. In diesem Patent wird auch ein Porenfüllmaterial, wie z.B. Polysilicium, Aluminium etc., beschrieben, das am Ende wieder entfernt werden muß. In einer Ausführungsform wird mittels eines Druckverfahrens ("imprint"- und "lift-off"-Technik) mit Hilfe einer Druckform eine Polyamidschicht als Maskenschicht für die Membranschicht strukturiert oder in einer anderen Ausführungsform die strukturierte Polyamidschicht selbst als Membranschicht genutzt.

Bei der US 5,139,624 werden die Poren naßchemisch hergestellt.

Allgemein ist zu bemerken, daß Filterelemente aus mindestens 2 Schichten (einer Trägerschicht und einer Membranschicht) das Problem haben, daß die Beschichtungsverfahren meist überwiegend oder vollständig amorphe Schichten liefern, was für die mechanische Festigkeit nachteilig ist.

Derzeit oft als Membranschicht genutztes Material ist  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Der Stand der Technik zeigt aber, daß eine über größere Kristallkeime hinausgehende innere kristalline Struktur der  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Membranschicht bei Temperaturen unterhalb etwa  $1400^\circ\text{C}$  bislang kaum erreicht werden kann. Der aktuelle Stand liegt auf Labor- und Experimentniveau. Die Trägerstrukturen der Filterelemente bestehen meist aus Si, dessen Schmelztemperatur bei  $1420^\circ\text{C}$  liegt. Das zur Erzeugung eines hohen kristallinen Anteils notwendige Erhitzen/Glühen von  $\text{Si}_3\text{N}_4$  würde daher die Trägerstruktur schädigen oder gar zerstören.

Die Herstellung sehr dünner Membranen ( $< 1 \mu\text{m}$ ) bei Porendurchmessern von  $< 1 \mu\text{m}$ , die allerdings gegen verhältnismäßig hohe Drücke ( $> 1 \text{ bar}$ ) stabil sind, ist mit Hilfe der bisher bekannten Verfahren schwierig und ausschufanfällig. Die Beschränkung bzgl. der Druckbelastbarkeit, die auch mit

der jeweiligen Porosität und Membrandicke zusammenhängt, macht die Filtration mit hohem Durchsatz teuer.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist, einen Membranfilter und ein Verfahren zu dessen Herstellung zu schaffen, die die oben erwähnten Nachteile vermeiden. Insbesondere soll ein Filterelement geschaffen werden, das bei hohem Durchsatz mechanisch stabil ist und Druckbelastungen einschließlich Druckschwankungen über eine lange Standzeit aushält.

Diese Aufgabe wird durch die in den Patentansprüche 1 und 24 angegebenen Merkmale gelöst. Vorteilhafte Ausgestaltungen und Weiterbildungen der Erfindung sind den Unteransprüchen zu entnehmen.

Eine Verbesserung der mechanischen Belastbarkeit des Filterelements kann erreicht werden durch:

1. eine günstige Geometrie der Membran,
2. eine Erhöhung der mechanischen Belastbarkeit bzw. der Festigkeit des Membranmaterials durch
  - 2.1. eine innere Vorspannung der Membran und
  - 2.2. Kristallstrukturen im Membranmaterial, sowie
3. Verdichten des Membranmaterials.

Eine generelle Lösung besteht darin, die Membranschicht aus einem Material herzustellen, das bei Temperaturen unterhalb der Schmelztemperatur des Trägermaterials (im Fall von Si unterhalb von ca.  $1400^{\circ}\text{C}$ ) einen ausreichend hohen kristallinen Anteil ( $> 50\%$ ) erreicht. Hierfür bietet sich (insbesondere) SiC an.

Bei  $\text{Si}_3\text{N}_4$  setzt bei verhältnismäßig hohen Temperaturen Kristallbildung ein. So kann bei einer Temperatur oberhalb ca.  $1400^{\circ}\text{C}$  ein Kristallisationsgrad von über 90% beobachtet werden. Angesichts der damit vergleichbaren Schmelztemperatur des Si-Trägermaterials muß die Kristallbildung bei einer niedrigeren Temperatur, möglichst unterhalb von ca.  $1350^{\circ}\text{C}$ ,

initiiert und bis zu einem ausreichenden Kristallisationsgrad vorgenommen werden. Für  $\text{Si}_3\text{N}_4$  stehen dabei einige Verfahren zur Verfügung. Den wichtigsten dieser Verfahren ist gemeinsam, daß in den wachsenden Beschichtungsfilm zusätzliche Energie eingebracht wird.

Zu diesen Verfahren gehören u.a. die Beschichtung mit Ionenbeschuß (vorzugsweise mit Ar-Ionen) bzw. Magnetron-Sputterverfahren, Beschichtungsverfahren in Kombination mit einer Hochfrequenzeinkopplung sowie ein weiteres vorteilhaftes Beschichtungsverfahren, das als HW-CVD-Verfahren (engl. hot wire CVD) oder auch Cat-CVD-Verfahren (engl. catalytic CVD) bezeichnet wird. Einzelheit der verschiedenen Beschichtungsverfahren werden weiter unten näher erläutert.

Nach Anwendung dieser Verfahren ist meist eine z.B. thermische Nachbehandlung erforderlich, um den geringen Kristallisationsgrad (Kristallkeime) auf den erforderlichen Wert zu erhöhen. Dazu wird das beschichtete Substrat auf Temperaturen oberhalb  $1000^\circ\text{C}$  für z.T. mehrere Stunden erhitzt.

Diese Vorgehensweise ist aufwendig (für Si als Trägermaterial), kostenintensiv, erfordert z.T. neuartige und damit teure Beschichtungsanlagen oder gar die Weiterentwicklung bestehender Beschichtungsanlagen.

Eine weitere Möglichkeit zur Erzeugung mechanisch stabiler dünner Schichten ist der Übergang zu einem anderen Beschichtungsmaterial, das eine niedrigere Kristallbildungstemperatur hat und sich entsprechend dem gleichen, oben beschriebenen Herstellungsverfahren für ein Filterelement verarbeiten läßt. Ein solches Material ist Siliciumcarbid ( $\text{SiC}$ ).

Bei  $\text{SiC}$  setzt die Kristallbildung schon bei ca.  $400^\circ\text{C}$  ein; bei Temperaturen über  $1000^\circ\text{C}$  wird bei ausreichend langer Behandlungszeit ein Kristallanteil von über 85% erwartet. Der E-Modul von  $\text{SiC}$  liegt bei ca. 300 GPa und kann nach einer derartigen Behandlung ca. 370-430 GPa und Biegefestig-

keitswerte von über 1000 MPa erreichen. Es können Kristalle mit Abmessungen zwischen wenigen Nanometern, z.B. 5 nm, bis über 50 nm gebildet werden, was für das Ziel der Erhöhung der mechanischen Festigkeit und Hemmung der Rißbildung und Bausbreitung vorteilhaft ist.

Eine weitere Verbesserung läßt sich durch Aufbringen einer (späteren) Membranschicht aus einem Verbund aus z.B. SiC und  $\text{Si}_3\text{N}_4$  erzielen. Auch mit solchen Verbundsystemen lassen sich Biegefestigkeitswerte von deutlich über 1100 MPa erzielen.

Das Verfahren zur Herstellung des Filterelements besteht aus den folgenden Schritten:

- S1) Aufbringen einer Membranschicht auf ein Trägersubstrat,
- S2) Ätzen einer Membrankammer auf der der Membranschicht gegenüberliegenden Seite des Trägersubstrats, so daß noch eine Restschicht des Trägersubstrats verbleibt,
- S3) Erzeugen von Poren in der Membranschicht mittels eines Lithographie- und Ätzverfahrens zur Schaffung einer perforierten Membran,
- S4) Entfernen der Restschicht durch Ätzen zum Freilegen der Membranschicht,
- S5) wobei die Membranschicht während Schritt S1 oder in einem späteren Schritt einer zusätzlichen Behandlung zur Erhöhung der mechanischen Festigkeit ausgesetzt wird.

Wie erwähnt, kann die mechanische Belastbarkeit des Membranmaterials (neben einer günstigen Wahl der Geometrie der Membran, die später besprochen wird) durch Verdichtung des Membranmaterials, Erzeugung einer inneren Vorspannung und/oder von Kristallstrukturen im Membranmaterial erhöht werden.

In einem Ausführungsbeispiel wird die erhöhte Festigkeit dadurch erreicht, daß die Membranschicht eine innere mechani-

sche Vorspannung aufweist. Die Membranschicht ist sozusagen mit dieser Vorspannung über der Membrankammer gespannt und kann dadurch höhere Drücke senkrecht zu ihrer Oberfläche aufnehmen.

Die Vorspannung der Membranschicht wird z.B. durch das verwendete Beschichtungsverfahren zur Aufbringung der Membranschicht (aus z.B.  $\text{Si}_3\text{N}_4$  oder  $\text{SiC}$ ) bestimmt. Besonders geeignet hierfür sind in der Technik bekannte LPCVD-Verfahren ("low pressure chemical vapour deposition"), die bei geringen Prozeßdrücken von 10 bis 100 Pa und Temperaturen im Bereich von ca.  $400^\circ\text{C}$  -  $900^\circ\text{C}$  gefahren werden.

Die innere Vorspannung der Membran reduziert die sog. von Mises-Spannung in der Membran bei Druckbelastungen der Membran wesentlich; in einem Ausführungsbeispiel um ca. 80% der voreingestellten Membranspannung. Darüber hinaus reduziert die innere Vorspannung der Membran auch die bei Druckbelastungen auftretenden Dehnungen in der Membran. Die Vorspannung der Membran soll größer ca. 10 MPa, vorzugsweise größer 100 MPa sein.

In einem anderen Ausführungsbeispiel weist die Membranschicht Nano- und/oder Mikrokristallstrukturen auf.

Die Erzeugung von Kristallstrukturen kann auf mehreren Wegen erfolgen. Bei vielen Beschichtungsverfahren wird die Beschichtung in praktisch vollkommen amorpher Form auf dem Träger aufgebracht; bei einigen Verfahren können allerdings auch während der Beschichtung zumindest Kristallkeime erzeugt werden, die für eine spätere Behandlung (gemäß Schritt S5) besonders vorteilhaft sind.

Besonders geeignete Beschichtungsverfahren zur Erzeugung dünner Schichten werden zunächst grob in sogenannte CVD- (chemical vapour deposition) und PVD-Verfahren (physical vapour deposition) unterteilt. Bei CVD-Verfahren werden durch chemische Reaktion (z.B. thermische Zersetzung bei

hohen Temperaturen) aus der Gasphase dünne Schichten aus einem aus der Gasphase entstandenem Festkörpermateriale auf einem Substrat abgeschieden. Bei CVD-Verfahren ist daher die Existenz gasförmiger Verbindungen Voraussetzung, so daß diese miteinander reagieren können, wobei eines der Reaktionsprodukte der zur Beschichtung genutzte Stoff ist. Alle anderen Reaktionsprodukte sind gasförmig und können daher leicht abtransportiert werden.

Die CVD-Verfahren lassen sich in weitere spezielle, im Stand der Technik bekannte CVD-Verfahren gliedern, wie z.B. APCV-Prozesse (atmospheric pressure CVD), LPCVD-Prozesse (low pressure CVD) mit Drücken von 10 bis 100 Pa, RPCVD (reduced pressure vapour phase epitaxie) bei Drücken zwischen 1 und 10 kPa, PECVD-Prozesse (plasma induced CVD), Laser-induzierte CVD sowie reaktive Varianten der Sputter-Technik und Bedampfungstechnik.

Bei PVD-Verfahren findet die Beschichtung eines Substrats durch Niederschlag eines Dampfes auf dem Substrat statt, wobei der Dampf physikalisch (durch z.B. Verdampfen, Kathodenzerstäubung bzw. Sputtern, Molekularstrahlepitaxie) erzeugt wird. Ein PVD-Prozeß weist im wesentlichen die drei Phasen Erzeugung von Partikel, Transport der Partikel und Abscheidung bzw. Kondensation der Partikel auf dem Substrat auf. Eine wesentliche Eigenschaft von PVD-Prozessen sind die Hochvakua ( $10^{-8}$ - $10^{-9}$  Pa), in denen die PVD-Prozesse gefahren werden.

Während der Aufbringung des Membranmaterials kann eine geeignete, zumindest geringe Ausbildung von Kristallstrukturen bzw. Kristallisationskeimen initiiert und gefördert werden.

Bei CVD-Verfahren nimmt mit steigender Träger- bzw. Substrattemperatur bekanntermaßen der Anteil an Kristallstrukturen in der abgeschiedenen Schicht zu (z.B. beim LPCVD-Verfahren bei Temperaturen über  $400^{\circ}\text{C}$ ). Bei PECVD-Verfahren kann

die Substrattemperatur bis auf ca. 1350°C erhöht und eine kristalline Membranschicht (z.B. aus SiC) mit einem Kristallisationsgrad von über 75%, in besonderen Fällen nahezu 100% geschaffen werden.

Eine weitere Möglichkeit zur Erzeugung von zumindest Kristallisationskeimen schon bei der Beschichtung (aber auch danach) ist der Beschuß des Substrats mit Ionen, z.B. Ar-Ionen. Der Ionenbeschuß erfolgt dabei bei Temperaturen von einigen hundert °C. Die auftreffenden Ionen deponieren ihre Energie in den Auftreffstellen. Weitere bekannte Maßnahmen zur Unterstützung der Bildung von Kristallkeimen sind neben dem Ionenbeschuß eine Laserbestrahlung sowie eine Einstrahlung elektromagnetischer Strahlung wie z.B. Radiowellen (z.B. Magnetron-Sputtern bei 13,65 MHz). Dieser beschriebene Eintrag von Energie in das Membranmaterial fördert ebenfalls die Ausbildung von Kristallisationskeimen bei niedrigeren Temperaturen.

Beim HWCVD-Verfahren wird die Entstehung von Kristallisationskeimen im Membranmaterial auch bei niedrigeren CVD-Beschichtungstemperaturen initiiert und deutlich verstärkt. Beim HWCVD-Verfahren erzeugen sehr heiße (Temperatur größer 1800°C) Tantaldrähte in einer Reaktionskammer nahe der zu beschichtenden Oberfläche freie Radikale von Silan ( $\text{SiH}_4$ ) und Ammoniakteilchen ( $\text{NH}_3$ ), die im Beschichtungsmaterial als Kristallisationskeime dienen und zwar auch für eventuelle weitere Behandlungsschritte.

Nach Aufbringung des Membranmaterials auf den Träger kann der kristalline Anteil durch folgende Maßnahmen ebenfalls weiter deutlich erhöht werden:

- a) Sintern unter Druck oder nahezu drucklos
- b) Ionenbeschuß
- c) isostatisches Heißpressen
- d) eine Kombination von a), b) und c).

In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung von Filterelementen wird die auf die Trägerstruktur aufgebrachte (spätere) Membranschicht durch Energieeintrag (z.B. Erhöhen der Temperatur) gesintert. Beispielsweise beginnt im Fall einer  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Membranschicht bei Temperaturen bei ca.  $1450^\circ\text{C}$  Kornwachstum, gefördert durch evtl. schon vorhandene Kristallisationskeime, einzusetzen. Dabei bilden sich längliche  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Körner, sog.  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Die Korngrößen liegen dabei im Bereich von ca.  $20\text{--}50\text{ }\mu\text{m}$ . Mit steigender Temperatur sowie zunehmender Heizzeit nimmt der  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Anteil schnell zu und erreicht oberhalb von ca.  $1750^\circ\text{C}$  über 90%. Mit dem Sintervorgang geht aufgrund einer Volumenminderung an den Korngrenzen eine Verdichtung der  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Schicht einher. Oberhalb von ca.  $1500^\circ\text{C}$  kann die Dichte bis zu 90 % des theoretisch möglichen Wertes erreichen.

Während des Sintervorgangs können Sinterhilfsmittel, wie z.B.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und/oder  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (z.B. jeweils ca. 5 Gew.-%), zugesetzt werden.

In einer anderen Ausführungsform erfolgt die Heizung des  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  mittels elektromagnetischer Strahlung, z.B. Mikrowellen (oberhalb von z.B. 25 GHz) oder Radiowellen. Ein wesentlicher Vorteil des Sinterns mit elektromagnetischer Strahlung ist, daß die Energie nahezu im gesamten Probenvolumen deponiert wird und nicht wie im herkömmlichen Fall mittels Wärmeleitung von der Oberfläche bzw. Kornoberfläche ins Volumen gelangt. Die Sinterhilfsmittel unterstützen die Energieeinkopplung noch. Bei dieser Variante setzt das Kornwachstum verglichen mit dem vorher beschriebenen herkömmlichen Sinterverfahren bei ca.  $100\text{--}150^\circ\text{C}$  niedrigeren Temperaturen ein. So beginnt das Kornwachstum hier schon bei ca.  $1350^\circ\text{C}$ , und bei ca.  $1600^\circ\text{C}$  liegt  $\text{Si}_3\text{N}_4$  zu über 90% in kristalliner Form vor. Auch die Verdichtung setzt bei entsprechend niedrigeren Temperaturen ein und ist bei einem Maximalwert von über 90% abgeschlossen. Das Strahlungsmaximum liegt vorzugsweise in der Nähe mindestens eines Maximums der Absorptionskurve des Beschichtungsmaterials.

Bei der Ausbildung der kristallinen Phase ist darauf zu achten, daß ein gewisser amorpher Restabteil (von z.B. höchstens 10%) in der  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Schicht verbleibt, da ansonsten die Körner der  $\beta$ -Phase zu groß werden und letztendlich die Schicht wieder spröde wird.

Wird als Beschichtungsmaterial für die spätere Membranschicht SiC gewählt, kann der Sintervorgang bei deutlich niedrigeren Temperaturen (auch unterhalb  $1400^\circ\text{C}$ ) mit einer ausgeprägten Bildung von Kristallkörnern durchgeführt werden. Es ist davon auszugehen, daß schon bei Temperaturen ab  $900^\circ\text{C}$  ein Kristallisationsgrad von mindestens 10% erreicht wird. Eine längere Sinterzeit trägt ebenfalls zu höheren Kristallisationsgraden bei. Damit kann eine mechanisch hochstabile Membranschicht auch auf einer Trägerstruktur aus Silicium erzeugt werden.

Der Effekt eines derartigen Sintervorgangs auf die mechanische Festigkeit der Membranschicht ist u.a. einer deutliche Erhöhung der Zugfestigkeit. Für nicht gesintertes  $\text{Si}_3\text{N}_4$  liegt z.B. die Zugfestigkeit bei 500-600 MPa, während sie nach dem Sintern über 1100 MPa beträgt. Dies erklärt die deutliche Erhöhung der Druckstabilität der Membranschicht.

In einer weiteren Ausführungsform kann durch z.B. isostatisches Heiß-Pressen die Membranschicht weiter verdichtet werden. Der Preßvorgang wird z.B. bei Temperaturen von über  $750^\circ\text{C}$  und Drücken von über 100 bar durchgeführt. Dieser Prozeß kann auch nach einer Sinterbehandlung erfolgen. Die Kornstrukturen bleiben dabei nahezu unverändert, jedoch nimmt die Porosität deutlich ab, und die Zugfestigkeit kann auf Wert von über 1100 MPa ansteigen.

Die beschriebenen Sinterbehandlungen können entweder vor oder nach der Strukturierung (Ausbildung der Poren) der Membranschicht vorgenommen werden.

Das isostatische Heiß-Pressen wird an der nicht strukturier-

ten Membranschicht durchgeführt.

Die Dicke der Membran ist kleiner 50  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise kleiner 1  $\mu\text{m}$ .

Die Porendurchmesser sind kleiner 50  $\mu\text{m}$  und vorzugsweise kleiner 1  $\mu\text{m}$ . Eine "Elementarzelle" (= eine Flächeneinheit der Membran mit einer Pore) hat eine Fläche größer/gleich (Porendurchmesser)<sup>2</sup>.

Die wesentlichen Eigenschaften des Filterelements sind:

- eine relativ dünne freitragende Membran mit kleinem Aspektverhältnis (Membrandicke : Porendurchmesser) [ -> hoher Durchsatz] sowie
- eine relativ hohe mechanische Festigkeit bzw. Druckstabilität.

Hierfür sind folgenden Verfahrensschritte entscheidend:

- das Ätzen in mehreren Schritten, wobei für die Ausbildung der Poren in der Membranschicht eine Restschicht der Trägerstruktur (hier z.B. Si-Schicht) vorerst stehengelassen wird und diese erst nach der Porenbildung (mit oder ohne Zwischenstützstrukturen) entfernt wird sowie
- die Ausbildung einer kristallinen Struktur des Membranschichtmaterials, was die Rißbildung bzw. das Rißwachstum stark hemmt und die Zugfestigkeit sehr erhöht. Dies geschieht außer durch eine geeignete Wahl der Verfahrensparameter für die Beschichtungsprozesse (Temperatur, Verfahrensdruck usw.) durch Sinterprozesse und/oder isostatisches (Heiß-)Pressen. Hierbei ist noch anzumerken, daß u.U. die oder weitere Sinterschritte auch nach der Porenbildung in der Membran durchgeführt werden können.

Die innere Vorspannung der Membran reduziert die interne

van-Mises-Vergleichsspannung und damit Biegebelastungen in der Membranschicht (in einigen Modellfällen um ca. 300 MPa). Für die Herstellung unserer Filterelemente ist zunächst die Ausbildung kristalliner Strukturen entscheidend. Eine gewisse geringe Vorspannung in der Membranschicht ist (1) bei freitragender Membran notwendig (zu deren "Straffung") und (2) je nach Verfahrensparameter der Beschichtungsprozesse eine nützliche "Begleiterscheinung" (oft ca. 100 MPa oder höher).

Es ist zu erwähnen, daß der Schritt (nach dem Ausbilden der Poren in der Membranschicht), bei dem die Restschicht der Si-Trägerstruktur entfernt wird, nicht nur (wie bisher beschrieben) durch einen weiteren Ätzangriff von der Rückseite (der Seite der Trägerstruktur), sondern auch durch die ausgebildeten Poren von der Membranseite aus durchgeführt werden kann. Hierbei findet dann unterhalb der perforierten Membranschicht eine Unterätzung statt, bei der die Restschicht entfernt und somit die perforierte Membran freigelegt wird. Die hierfür genutzten Ätzmittel sollen die Membranschicht natürlich nicht angreifen. In Frage kommen hierfür u.a. Trockenätzprozesse mit z.B.  $\text{SF}_6$ ,  $\text{CCl}_2\text{F}_2 + \text{O}_2$ ,  $\text{NF}_3$  und Mischungen von isotrop und anisotrop ätzenden Stoffen.

Durch das Si-Tiefenätzen werden Membrankammern geschaffen, die von je einer freitragenden Membran überspannt werden. Die Umfangsform der Membrankammern ist grundsätzlich nicht beschränkt. So sind quadratische, rechteckige, rautenförmige Konturen etc. der Membrankammern herstellbar. Allerdings sind die Abmessungen der Membrankammern durch die allgemeine Stabilität des gesamten Filterelements bestimmt, die im wesentlichen durch die Si-Trägerstruktur gegeben ist.

Bei geeigneter Wahl des Si-Substrats können die Flanken der Membrankammern (im Querschnitt betrachtet) senkrecht (z.B. (110)-Si) oder schräg (z.B. (100)-Si) ausgebildet werden.

Festigkeitsuntersuchungen zeigen auch, daß die Druckbelastbarkeit der Membran im wesentlichen von nur einer Seitenlänge der Membran beeinflußt wird. Daher werden in einer bevorzugten Ausführungsform die Membrankammern als lange Schlitzte ausgebildet, da vor allem die kleine Seitenlänge die Druckstabilität und das Bruchverhalten der Membran beeinflußt. Die Spannweiten in dieser Richtung liegen in einer Ausführungsform vorzugsweise in der Größenordnung von etwa 100  $\mu\text{m}$ . Die große Seitenlänge ist im wesentlichen - mit Ausnahme der allgemeinen Stabilität des gesamten Filterelements - nicht beschränkt. So kann sich die schlitzförmige Membrankammer im Prinzip bis über die gesamte Länge des Filterelements erstrecken, was zur Porosität des Filterelements positiv beiträgt.

In weiteren Ausführungsformen kann das Si-Tiefenätzen in mehr als zwei Schritten durchgeführt werden, um z.B. bei größeren Membranspannweiten und/oder höherer Porosität Zwischenstützstrukturen einzubauen. Dabei kann im ersten Schritt des Si-Tiefenätzens eine größere Grundfläche der späteren Membrankammer strukturiert bzw. geätzt werden, wobei auch hier wieder eine Restschicht des Si-Trägermaterials zunächst stehengelassen wird. In einem möglichen Verfahren wird nun wie beschrieben die Membran auf der Vorderseite gebildet. Anschließend wird die Restschicht des Si-Trägers auf der Rückseite mit einer Maskenschicht (z.B. Photolack) beschichtet, die danach durch entsprechende Lithographie-Verfahren strukturiert wird. Die so geschaffene Struktur in der Maskenschicht wird im Anschluß daran genutzt, um die durch die strukturierte Maskenschicht zugängliche Restschicht des Si-Trägers durch Ätzung zu entfernen. Die durch die strukturierte Maskenschicht vor der Ätzung geschützten Teile der Restschicht des Si-Trägermaterials bilden nun Zwischenstützstrukturen, die die Stabilität der Membran in der größeren Membrankammer verbessern. Durch diese Ausführungsform kann die Porosität des Filterelements (durch Vergrößerung der Membrankammerfläche) erheblich gesteigert werden.

Dieses Mehrschrittverfahren zur Si-Tiefenätzung kann nach Bedarf gemäß dem gleichen Prinzip auf mehr als die hierin beschriebenen zwei oder drei Ätzschritte ausgedehnt werden. Das Ausführen des ersten Schritts der Si-Tiefenätzung vor der Herstellung der Membran verbessert die Parallelisierbarkeit des Fertigungsprozesses für das Filterelement und damit die Wirtschaftlichkeit.

Ein weiterer Vorteil des Mehrschrittverfahrens für die Si-Tiefenätzung ist, daß die vorübergehend vorhandene Restschicht des Si-Trägermaterials die Spannungen in der Membran gut aufnehmen und ableiten kann, was insbesondere bei Membranschichten mit innerer Vorspannung und/oder z.B. bei Vorhandensein von zusätzlichen temporär vorhandenen Zwischenschichten (z.B. metallische Opferschichten, wie NiCr, Cu usw.) von Bedeutung ist. Darüber hinaus nimmt diese Restschicht in der Membranschicht temporär auftretende Spannungen auf, die bei der Porenbildung in der Membran entstehen können, da bei der Porenätzung nicht alle Poren gleichzeitig geöffnet werden. Außerdem verbessert die Restschicht die Handhabbarkeit der gesamten Filterelementstruktur während der Filterherstellung. All dies reduziert den Ausschuß erheblich.

Ein weiterer Vorteil (neben u.a. der Parallelisierbarkeit des Prozeßschritts) einer rückseitigen Ätzung vor Ausbildung der Poren in der Membran ist, daß auf diese Weise verhältnismäßig einfach eine Hierarchie von Zwischenstützen geschaffen werden kann.

Beim letzten Ätzschritt zum Freilegen der perforierten Membranschicht wird die Membranseite des Filterelements in der Regel vor dem Ätzmittel geschützt. Dies geschieht z.B. durch die Verwendung einer sogenannten "Ätzdose", welche die Vorderseite (= Membranseite) der Struktur bedeckt. Eine andere Möglichkeit ist, die Vorderseite mit der perforierten Membran durch ein Mittel, wie z.B. Al, zu bedecken, das auch zumindest teilweise die Poren füllt. Dadurch wird

z.B. verhindert, daß bei letzten Ätzschritt entstehender Wasserstoff die Membranschicht zerstört oder die ausgebildete Membranschicht vom Ätzmedium angegriffen und verändert wird. Der Druck von Wasserstoff oder allgemein einer Gasblase in Poren mit einem Durchmesser  $d$  genügt der Faustformel  $P \cong 3,5 \text{ bar} / d_{\mu\text{m}}$ , d.h. bei  $d = 1$  herrscht in der Pore ein Druck von ca. 3,5 bar, bei  $d = 0,5$  ein Druck von 7 bar! Auch diese Maßnahme senkt den Ausschuß bei der Herstellung der Filterelemente erheblich.

Im folgenden wird nun eine Ausführungsform des Verfahrens zur Herstellung eines erfindungsgemäßen Filterelements beschrieben. Es zeigen:

- Fig. 1      einen Querschnitt eines Membranelements nach dem ersten Verfahrensschritt;
- Fig. 2      einen Querschnitt eines Membranelements nach dem zweiten Verfahrensschritt;
- Fig. 3      einen Querschnitt eines Membranelements nach dem dritten Verfahrensschritt;
- Fig. 4      einen Querschnitt eines Ausführungsbeispiels nach dem dritten und vor dem vierten Verfahrensschritt des Anspruchs 1; und
- Fig. 5      einen Querschnitt des Ausführungsbeispiels nach dem vierten Verfahrensschritt.

Im ersten Verfahrensschritt wird gemäß Fig. 1 eine Membranschicht 1 auf eine Trägerschicht 2 aufgebracht. Die Trägerschicht 2 ist dabei beispielsweise ein Si-Substrat. Das Aufbringen der Membranschicht 1, die beispielsweise aus  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , SiC oder einer Kombination dieser Stoffe besteht, erfolgt vorzugsweise mittels CVD-Verfahren (wie z.B. LPCVD oder PECVD) oder PVD-Verfahren (wie z.B. Sputtern). Im dargestellten Ausführungsbeispiel erfolgt dies einseitig. Es kann aber auch zweiseitig erfolgen. Die Dicke der Membranschicht kann beispielsweise 500 nm oder mehr betragen. Die Trägerschicht 2 kann ein herkömmlicher Si-Wafer sein, wie er aus der Halbleiterindustrie bekannt ist.

Im zweiten Schritt wird gemäß Fig. 2 auf der Rückseite, also der der Membranschicht 1 gegenüberliegenden Seite der Trägerschicht, ein Si-Tiefenätzen durchgeführt. Hierzu wird zunächst die Rückseite mit einer Resistschicht (z.B. einem bekannten Photolack) beschichtet, die anschließend vorzugsweise mit Hilfe von Photolithographie strukturiert wird. Mittels z.B. RIE-Trockenätzen wird die Struktur in der Resistschicht in die darunter liegende Schicht übertragen. Im Fall beidseitig (mit  $\text{Si}_3\text{N}_4$  oder  $\text{SiC}$ ) beschichteter Substrate ist dies die  $\text{Si}_3\text{N}_4$ - oder  $\text{SiC}$ -Beschichtung, die auf der der späteren Membranseite gegenüberliegenden Seite vorhanden ist. Nach der Übertragung der Resiststruktur in die rückseitige Beschichtung schließt sich das eigentliche Si-Tiefenätzen mit z.B.  $\text{NaOH}$  ( $\text{NaOH}$ -Naßätzen z.B. bei  $80^\circ\text{C}$ ; Ätzzeit ca. 7-8 Stunden) an. Ist das Substrat nur einseitig (auf der Seite der späteren Membran) beschichtet, erfolgt die  $\text{NaOH}$ -Naßätzen unmittelbar nach der Resiststrukturierung. Dieses naßchemische Ätzen zeigt eine starke Richtungsabhängigkeit der Ätzraten in Bezug auf die Kristallrichtung des Substrats. Sog.  $\{111\}$ -Flächen werden ca. 100-mal langsamer geätzt als andere Flächen, was bei einem  $(100)$ -Si-Wafer schräge Flanken 4 mit einem Winkel  $\alpha$  von  $54,76^\circ$  bei  $(100)$ -Si liefert. Bei  $(110)$ -Si sind die Flanken steiler, d.h. im wesentlichen vertikal. Die Ätzrate liegt bei ca.  $1 \mu\text{m} / \text{Minute}$ . Dieser Ätzschritt wird in einer Ausführungsform bei einer Restdicke der Si-Trägerschicht von ca.  $30 \mu\text{m}$  gestoppt, so daß eine Restschicht 5 stehen bleibt. Bei diesem Schritt dünnt sich übrigens die Beschichtung ( $\text{Si}_3\text{N}_4$  oder  $\text{SiC}$ ) ab auf z.B. ca. 600-800 nm.

Im dritten Hauptschritt (S3) wird zunächst eine sog. metallische Opferschicht, wie z.B.  $\text{NiCr}$ ,  $\text{Cu}$  etc., in einer Dicke von der Größenordnung 150 nm aufgebracht, die bei der Strukturierung der eigentlichen Membranschicht ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ - oder  $\text{SiC}$ -Schicht) als Ätzmaske dienen wird. Zur Verbesserungen der Justierbarkeit des gesamten Wafers kann dann z.B. Gold ( $\text{Au}$ ) aufgetragen und photolithographisch und naßchemisch - wie bekannt - z.B. zu Kreuzen oder ähnlichen Markierungen

strukturiert werden. Diese Markierungen weisen ein hohes Kontrastvermögen auf, wodurch der Wafer besser positioniert werden kann. In der üblichen Weise wird nun eine aufgebrachte, z.B. ca. 500 nm dicke getemperte Lackschicht lithographisch zu dem gewünschten Porenmuster strukturiert.

Die Übertragung des Porenmusters in die Membranschicht (aus z.B.  $\text{Si}_3\text{N}_4$  oder  $\text{SiC}$ ) erfolgt in einer Ausführungsform in zwei Trockenätz-Schritten: im ersten Teilschritt (S3-1) wird mittels z.B. Ar-IBE (Ar Beam Ion Etching) die Lackstruktur in die metallische Operschicht übertragen und im zweiten Teilschritt (S3-2) wird z.B. mittels ECR-RIE (Ätzgas z.B.  $\text{CF}_4/\text{O}_2$ ) die Porenstruktur in der metallischen Opferschicht in die Membranschicht übertragen (vgl. Fig. 3). Je nach apparativen oder sonstigen Verfahrensgegebenheiten können andere bekannte Ätztechniken genutzt werden.

Im vierten Hauptschritt (S4) wird nun das rückseitige Si-Tiefenätzen abgeschlossen, d.h. die Restschicht 5, die in diesem Fall ca. 30  $\mu\text{m}$  beträgt, wird entfernt, um die Membranschicht 3 von unten freizulegen. Dabei kann zunächst die restliche metallische Opferschicht aus dem Hauptschritt S3 entfernt werden, um die Einleitung etwaiger Spannungen von dieser Opferschicht in die Membran zu vermeiden. Dieser Si-Tiefenätzschritt wird z.B. mit TMAH (Tetramethylammoniumhydroxid) bei ca. 80°C und in einer Ätzspanne von ca. 1 Stunde durchgeführt, weil TMAH die Membranschicht weniger angreift als NaOH. Andere bekannte Ätzverfahren sind natürlich ebenfalls anwendbar.

Bei Porendurchmessern unterhalb ca. 1  $\mu\text{m}$  kann die auftretende Gasbildung bei diesem Ätzschritt zum Zerreißen der Membran führen. Daher wird in einer Ausführungsform die Membran mit Hilfe einer sog. "Ätzdose" vor dem Ätzmedium geschützt. Hierzu wird die Membranseite des Wafers dicht mit einem z.B. pertrischalenartigen Behälter verbunden. In einer weiteren Ausführungsform werden die Poren mit einem Material, wie z.B. Al, verfüllt (und dabei auch die Vorderseite der

Membran bedeckt), um das Zerreißen durch Gasbildung zu vermeiden. Nach Beendigung des Si-Tiefenätzens wird dieses Material, z.B. durch ein anderes Ätzverfahren, sonstige chemische Behandlung oder z.B. einfaches Erhitzen, von der Vorderseite der Membran und aus den Poren entfernt.

Während des ersten Schrittes S1 oder bei einem späteren Schritt wird die Membranschicht einer separaten Behandlung (nämlich einer Druck-, Ionenbeschuß- und/oder Wärmebehandlung) unterzogen. Vorzugsweise erfolgen die Ionenbeschuß- und/oder Wärmebehandlung gleichzeitig mit dem Aufbringen der Membranschicht, also im Schritt S1, oder zu einem späteren Zeitpunkt, wie beispielsweise erst nach dem Schritt S4. Isostatisches Heiß-Pressen wird vorzugsweise zwischen den Schritten S1 und S2 ausgeführt.

Zum Abschluß werden die auf dem Wafer noch vereinigten Filterelemente, z.B. durch übliches Sägen oder Brechen, entlang vorher durch z.B. Ätzung geschaffenen Bruchkanten (Sollbruchstellen) vereinzelt.

Die Membrankammern 3 können - wie schon erwähnt - von der Rückseite aus betrachtet viele verschiedene Konturen aufweisen. In einer bevorzugten Ausführungsform hat die Membrankammer die Form eines langen Schlitzes, der zum größten Teil von einer Membran überspannt wird. Ein Kammerschlitz hat in einer Ausführungsform z.B. eine Länge von ca. 2100  $\mu\text{m}$  und eine Breite von 100  $\mu\text{m}$ .

Um die Porosität bzw. Membranfläche pro Filterelement zu erhöhen, können gemäß einer Ausführungsform Hauptmembrankammern größerer Breite ( $> 100 \mu\text{m}$ ) geschaffen werden, indem in Abständen von ca. 100  $\mu\text{m}$  kleinere Zwischenstützen 8 eingefügt werden. Dies kann geschehen, indem der Schritt S2 über eine größere Fläche durchgeführt wird. Danach wird dieses Si-Tiefenätzen gestoppt, diese Restschicht, die auch eine größere Dicke als die oben genannten 30  $\mu\text{m}$  aufweisen kann, wiederum geeignet (mit oder ohne eine dünne

metallische Opferschicht) strukturiert wird usw. Dies kann im Prinzip mehrfach wiederholt werden (Schritte S2-i,  $i = 1 \dots n$ ), um zunehmend komplexer gestaltete Zwischenstützen zu erzeugen. Es ist jedoch vorzuziehen, daß aus den schon genannten Gründen vor Ausbildung der Poren 6 stets eine Restschicht 5 bestehen bleibt, die erst zuletzt entfernt wird.

Aufgrund der besonderen Festigkeit einer SiC-Membranschicht kann bei in etwa gleichem Aspektverhältnis (statt  $0,45 \mu\text{m}$  Porendurchmesser :  $0,80 \mu\text{m}$  Membrandicke beispielsweise  $0,2 \mu\text{m}$  (oder kleiner) :  $0,4 \mu\text{m}$  (oder kleiner)) eine Membran mit Porendurchmessern  $< 0,4 \mu\text{m}$  einfacher und mit guter Ausbeute erzeugt werden.

Aufgrund der guten Festigkeit einer SiC-Membranschicht kann u.U. in Schritt S2 auf die Restschicht 5 verzichtet werden, da die hochfeste SiC-Schicht die bei einer Porenätzung entstehenden Spannungen ohne Schaden aufnehmen kann. Damit entfielen Schritt S4, was das Verfahren zur Herstellung eines Filterelements vereinfacht, verkürzt und verbilligt.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Filterelements mit den folgenden Schritten:
  - S1) Aufbringen einer Membranschicht auf ein Trägersubstrat,
  - S2) Ätzen einer Membrankammer auf der der Membranschicht gegenüberliegenden Seite des Trägersubstrats, so daß noch eine Restschicht des Trägersubstrats verbleibt,
  - S3) Erzeugen von Poren in der Membranschicht mittels eines Lithographie- und Ätzverfahrens zur Schaffung einer perforierten Membran,
  - S4) Entfernen der Restschicht durch Ätzen zum Freilegen der Membranschicht,
  - S5) wobei die Membranschicht während Schritt S1 oder in einem späteren Schritt einer zusätzlichen Behandlung zur Erhöhung der mechanischen Festigkeit ausgesetzt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die behandelte Membranschicht einen kristallinen Anteil von mindestens 25% aufweist.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß eine Membranschicht mittels eines chemischen Dampfabscheideverfahrens (CVD-Verfahren) auf ein Trägersubstrat aufgebracht wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß eine Membranschicht mittels eines physikalischen Dampfabscheideverfahrens (PVD-Verfahren) auf ein Trägersubstrat aufgebracht wird.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet,

daß die Membranschicht aus einem keramischen Material besteht.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Membranschicht aus einer Nichtoxidkeramik besteht.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Membranschicht aus einer nitridischen Nichtoxidkeramik besteht.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Membranschicht aus  $\text{Si}_3\text{N}_4$  besteht.
9. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Membranschicht aus einer carbidischen Nichtoxidkeramik besteht.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Membranschicht aus  $\text{SiC}$  besteht.
11. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß schon im Schritt S1 Kristallkeime in der Membranschicht erzeugt werden.
12. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in Schritt S1 und/oder S5 die Struktur aus Trägerschicht und Membranschicht zur Erhöhung des kristallinen Anteils in der Membranschicht einer Temperaturbehandlung unterzogen (insbesondere erhitzt) wird.
13. Verfahren nach Anspruch 1 und/oder Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß in Schritt S5 die Struktur aus Trägerschicht und Membranschicht zur Erhöhung des kristallinen Anteils in der Membranschicht isostatisch heißgepreßt wird.
14. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet,  
daß in Schritt S1 oder S5 der Membranschicht eine  
innere Vorspannung verliehen wird.

- 5 15. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß die Behandlung zur Erhöhung der mechanischen Be-  
lastbarkeit eine Temperaturbehandlung ist, die beim  
Aufbringen der Membranschicht in einem Temperaturbe-  
0 reich von ca. 200°C bis 2000°C und bei einem Prozeß-  
druck von ca. 5 Pa - 100 Pa durchgeführt wird.
- 5 16. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß der Schritt der Temperaturbehandlung ein Sintern  
bei Temperaturen oberhalb ca. 900°C ist.
- 0 17. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß die Temperaturbehandlung mittels elektromagneti-  
scher Strahlung im Radio- oder Mikrowellenbereich  
durchgeführt wird.
- 5 18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet,  
daß die Mikrowellen im Frequenzbereich oberhalb 25 GHz  
liegen, vorzugsweise in einem Frequenzbereich, bei  
dem das Material der Membranschicht ein Maximum seiner  
Absorptionskurve hat.
- 30 19. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet,  
daß der Schritt einer Temperaturbehandlung ein isosta-  
tisches Heißpressen beim Temperaturen oberhalb ca.  
750°C und Drücken oberhalb ca. 100 bar umfaßt.
- 35 20. Verfahren nach Anspruch 13 und/oder Anspruch 19,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß der Schritt des isostatischen Heißpressens zeitlich  
vor dem Schritt S3 nach Anspruch 1 durchgeführt wird.

21. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Membranschicht nach Schritt S3 von Anspruch 1 gegenüber Ätzmittel geschützt wird.
22. Verfahren nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß die Membranschicht durch eine feste Abdeckung geschützt wird.
23. Verfahren nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß die Membranschicht durch ein Beschichtungsmaterial geschützt wird, welches nach Schritt S4 von Anspruch 1 wieder entfernt wird.
24. Filterelement mit einer Membranschicht (1) und einer Trägerschicht (2), wobei die Membranschicht (1) eine Vielzahl von Perforationen (6) aufweist, dadurch gekennzeichnet,  
daß in der Trägerschicht (2) eine Membrankammer (3) freigelegt ist,  
daß die Membranschicht (1) die Membrankammer (3) überspannt und  
daß die Membranschicht (1) eine verdichtete und/oder mindestens partiell kristalline Struktur mit einer gegenüber dem Ausgangsmaterial erhöhten Festigkeit aufweist.
25. Filterelement nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, daß die erhöhte Festigkeit der Membranschicht (1) durch eine innere mechanische Vorspannung erzeugt wird.
26. Filterelement nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, daß die Membranschicht (1) Mikro- und/oder Nano-Kristallstrukturen aufweist und/oder verdichtet ist.
27. Filterelement nach einem der Ansprüche 24 bis 26, dadurch gekennzeichnet, daß das Trägersubstrat (2) mehrere Membrankammern

(3) aufweist, die jeweils von ein und derselben Membranschicht (1) überspannt sind.

28. Filterelement nach einem der Ansprüche 24 bis 27, dadurch gekennzeichnet, daß die Membrankammer (3) in Draufsicht viereckig ist.
29. Filterelement nach Anspruch 28, dadurch gekennzeichnet, daß die Membrankammer (3) in Draufsicht die Form eines Schlitzes hat, dessen Länge mindestens das Doppelte von dessen Breite beträgt.
30. Filterelement nach einem der Ansprüche 24 bis 29, dadurch gekennzeichnet, daß zwei einander gegenüberliegende Flanken (4) der Membrankammer (3) unter einem Winkel von kleiner gleich  $90^\circ$  zur Membranebene verlaufen.
31. Filterelement nach einem der Ansprüche 24 bis 30, dadurch gekennzeichnet, daß für einen Quotienten aus Dicke D der Membran und Porendurchmesser P folgende Beziehung gilt:  $0,01 < D/P < 100$ , wobei für die Dicke D der Membran gilt:  $0,01 \mu\text{m} < D < 100 \mu\text{m}$ .
32. Filterelement nach einem der Ansprüche 24 bis 31, dadurch gekennzeichnet, daß die Poren im wesentlichen kreisförmig sind und einen Durchmesser in der Größenordnung zwischen  $0,01 \mu\text{m}$  und  $100 \mu\text{m}$  aufweisen.
33. Filterelement nach einem der Ansprüche 24 bis 32, dadurch gekennzeichnet, daß die Membranschicht (1) auf ihrer zur Membrankammer (3) weisenden Seite an mindestens einer Zwischenabstützung (8) aufliegt, deren Dicke kleiner ist als die Dicke des Trägersubstrats.

34. Filterelement nach einem der Ansprüche 24 bis 33, dadurch gekennzeichnet, daß sich die Membrankammer (3) im wesentlichen über die gesamte Fläche des Filterelements erstreckt.

35. Filterelement nach einem der Ansprüche 24 bis 34, dadurch gekennzeichnet, daß das Trägersubstrat aus der Gruppe folgender Stoffe ausgewählt ist: Si, SiC, Titanoxide und andere Titanverbindungen, Magnesiumoxid, Zirkoniumoxid, Nickel, Chrom, Ni-Chrom-Verbindungen,  $Al_2O_3$ , Yttriumverbindungen und daß die Membranschicht aus  $Si_3N_4$ , SiC, einer Kombination beider Stoffe oder einer anderen Siliciumkeramik besteht.

Zusammenfassung

Das Verfahren zur Herstellung eines Filterelements enthält die folgenden Schritte:

- S1) Aufbringen einer Membranschicht (1) auf ein Trägersubstrat (2),
- S2) Ätzen einer Membrankammer (3) auf der der Membranschicht (1) gegenüberliegenden Seite des Trägersubstrats (2), so daß noch eine Restschicht (5) des Trägersubstrats (2) verbleibt,
- S3) Erzeugen von Poren (6) in der Membranschicht (1) zur Schaffung einer perforierten Membran,
- S4) Entfernen der Restschicht (5) durch Ätzen zum Freilegen der Membranschicht (1),
- S5) wobei die Membranschicht (1) während Schritt S1 oder in einem späteren Schritt einer zusätzlichen Behandlung zur Erhöhung der mechanischen Festigkeit ausgesetzt wird, um ihr eine Kristallstruktur mit einer gegenüber dem Grundmaterial der Membranschicht (1) erhöhten mechanischen Festigkeit und/oder eine verdichtete Struktur zu geben und vorzugsweise eine innere mechanische Vorspannung in ihr zu erzeugen. (Fig. 5)

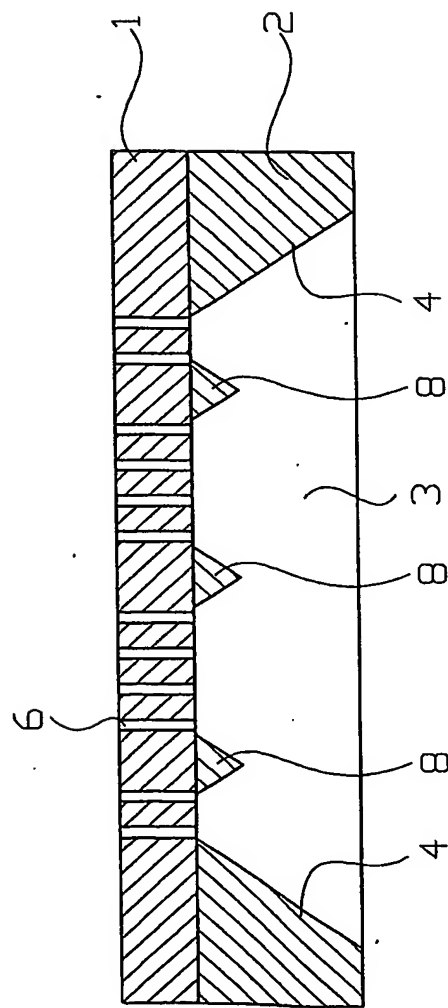


Fig. 5

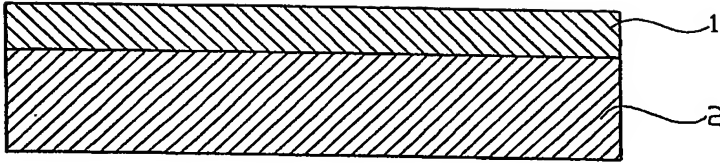


Fig. 1

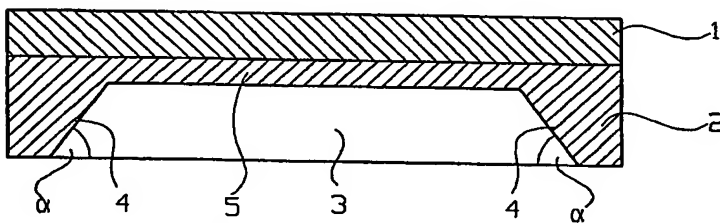


Fig. 2

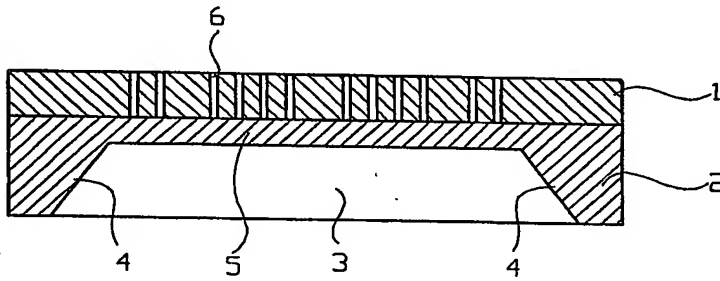


Fig. 3

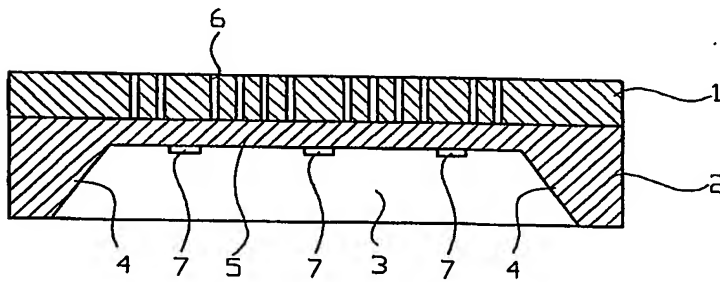


Fig. 4

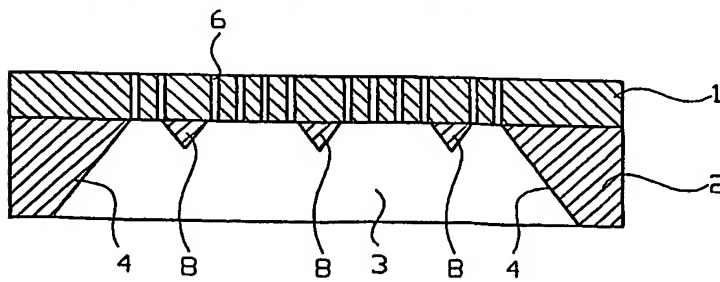


Fig. 5

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**